

SÉRIE A, N° 1179

N° D'ORDRE :

2044

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jaar KRANIG

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES OXALIQUES ET CARBONIQUES DU COBALT TRIVALENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Janvier 1929 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... }
M. GUICHARD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1928



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1179

N° D'ORDRE :

2044

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jaar KRANIG

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES OXALIQUES ET CARBONIQUES DU COBALT TRIVALENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Janvier 1929 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*

M. GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.
A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.
H. LEBESGUE. E. HÉROUARD.

Professeurs	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY....	Physique.
		CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND....	Géolog. structurale et géolog. appliquée
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD....	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT....	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.		
N.....	Chimie minérale.		



E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
A. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.).
H. BÉNARD.....	Physique (P.C.N.).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
E. DARMOIS....	Physique.		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage de reconnaissance et de
respectueuse admiration.*

A MON MAÎTRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR G. LANDESEN

Témoignage de mon profond respect.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES OXALIQUES ET CARBONIQUES DU COBALT TRIVALENT

Par Jaan KRANIG.

INTRODUCTION

En parcourant la littérature scientifique relative à la chimie des complexes minéraux on distingue dans son développement trois époques différentes.

1. L'époque qui a précédé A. Werner, époque où l'on a préparé des complexes minéraux sans parvenir à donner à ces corps une classification satisfaisante, la constitution d'un certain nombre d'entre eux n'ayant pu être établie.

2. L'époque de Werner qui se caractérise par un développement considérable de la chimie des complexes minéraux, grâce à la systématique imaginée par ce savant.

3. L'époque actuelle, où les recherches sur les complexes s'orientent suivant deux directions : d'une part, la préparation de complexes nouveaux avec les corps organiques et d'autre part l'étude des propriétés chimiques et physiques des complexes minéraux déjà connus.

Nous avons entrepris l'étude des propriétés d'un certain nombre de complexes cobaltiques.

La bibliographie des complexes oxalato-cobaltiques montre que la plupart d'entre eux ont été préparés pour la première

fois par Sørensen et Jørgensen. Toutefois, ces auteurs ne donnent le plus souvent que des indications sur le mode opératoire qu'ils ont suivi : or, le changement des conditions de préparation, telles que la concentration, la température, etc., conduit à des complexes appartenant à d'autres séries. D'autre part, les complexes de la série trioxalato-cobaltique étant exceptionnellement instables, offrent une bonne occasion d'étudier quantitativement la décomposition chimique des complexes minéraux.

Nous avons donc été séduit par les perspectives que nous laissaient encore les travaux dont les complexes oxalato-cobaltiques avaient été l'objet.

Cette thèse comporte trois parties.

La première partie est consacrée à l'étude des divers complexes cobaltiques contenant un, deux ou trois groupes oxaliques.

La deuxième partie est relative à la préparation et à l'étude de quelques complexes nouveaux des séries cobalti-carbonatodécaminine et cobalti-carbonatopentaminine.

Dans la troisième partie, nous étudions quelques spectres d'absorption se rapportant aux solutions aqueuses des complexes cobaltiques contenant des groupes oxaliques.

..

Les recherches présentées dans cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de M. le Professeur Urbain, à la Faculté des Sciences de Paris.

M. le professeur Urbain m'a accueilli dans son laboratoire avec une bienveillance dont d'autres que moi se sont chargés, à de nombreuses reprises déjà, de faire l'éloge. Je tiens à le remercier ici des conseils qu'il m'a prodigués et en particulier, de la patience avec laquelle il m'a aidé, alors que, étranger et peu familiarisé avec la langue française, j'avais beaucoup de peine à lui traduire mes pensées et mes espoirs. Peu à peu, j'ai pu apprécier l'atmosphère de cordialité et d'entraîn

qu'il a su faire régner autour de lui. Je garderai des années trop courtes passées dans son laboratoire un reconnaissant et inoubliable souvenir.

Après le Maître, je ne veux pas oublier mes camarades. Je tiens à leur exprimer à tous mes remerciements pour l'aide aimable qu'ils n'ont jamais hésité à m'accorder. En particulier, que MM. Allard, Brauman, Pied et Pierre Urbain trouvent ici l'expression de mon amitié.

Enfin, je tiens à remercier Mlle Glotz, qui a bien voulu se charger de corriger les épreuves de mes manuscrits.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

SUR LE SEL D'ERDMANN ET SES DÉRIVÉS

Constitution. — La constitution du cobalti-diammonio-tétranitrite d'ammonium ou sel d'Erdmann



et de ses dérivés, a été étudiée par plusieurs chercheurs.

Shibata et Maruki ⁽¹⁾ ont montré que le cobalti-diammonio-dinitro-oxalate $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{M}$ est dédoublable en isomères optiquement actifs. Plus tard Riesenfeld et Klement ⁽²⁾ n'ont pu dédoubler, ni le cobalti-diammonio-dinitro-oxalate, ni le cobalti-diammonio-dioxalate, en isomères actifs. Ils n'ont pu également remplacer deux molécules d'ammoniac dans le complexe par une molécule d'éthylènediamine. Après ces insuccès, ils ont conclu que le sel d'Erdmann et ses dérivés ont la constitution trans.

Il y a lieu de noter que ces auteurs ne citent pas dans leur mémoire les travaux de Shibata et Maruki.

A peu près à la même époque, indépendamment des recherches mentionnées plus haut, W. Thomas ⁽³⁾ a repris l'étude de la constitution du sel d'Erdmann et de ses dérivés.

La théorie de l'octaèdre de Werner prévoit deux isomères

⁽¹⁾ *Journ. of the College of Sc. Im. Univ. of Tokyo*, vol. XLI, art. 2, (1917).

⁽²⁾ *Zeits. f. anorg. Chem.*, CXXIV, 1922, pp. 1-24.

⁽³⁾ *Journ. Chem. Soc. London*, CXXIII, 1922, pp. 617-19.

de cobalti-diammonio-tétranitrite, suivant les positions occupées, l'une par rapport à l'autre, par deux molécules d'ammoniac dans le complexe. Le composé *cis* est dédoublable en isomères actifs, tandis que le composé *trans* ne l'est pas. En substituant deux de ses quatre radicaux nitreux par un radical oxalique, on obtient pour le composé *cis* deux isomères, le cobalti-cisdiammonio-transdinitro-oxalate et le cobalti-cisdiammonio-cisdinitro oxalate. Pour abrégér, nous appellerons, avec Thomas, ces composés *trans-cis* et *cis-cis* respectivement. Seul le *cis-cis* a un atome de cobalt asymétrique. Quant au cobalti-transdiammonio-tétranitrite, il ne possède qu'une possibilité de substitution, le cobalti-trans-diammonio-dinitro-oxalate.

Les cristaux de *cis-cis* ainsi que ceux de *trans-cis* ont été étudiés par Thomas au point de vue du pouvoir rotatoire. Il n'a réussi à dédoubler que les sels de baryum et de potassium de *cis-cis*.

Il attribuait l'insuccès du dédoublement du cobalti-cisdiammonio-tétranitrite à la racémisation, durant la cristallisation, du sel d'alcaloïde.

Les cristaux de *cis-cis* ont été également étudiés par Mlle Knaggs (¹), qui a trouvé que les cobalti-diammonio-dinitro-cisoxalates de potassium, d'ammonium et de baryum, respectivement avec une, deux et trois molécules d'eau sont isomorphes, tandis que les composés *trans* de potassium et d'ammonium, chacun avec une molécule d'eau, ne le sont pas.

La constitution du sel d'Erdmann et de ses dérivés fut ainsi définitivement établie.

Les cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium et d'ammonium ont fait l'objet de plusieurs recherches optiques, photochimiques, etc.

Tous les composés de la série du cobalti-diammonio-dini-

(¹) *Journ. Chem. Soc. London*, CXXII, 1922, pp. 2069-79.

tro-oxalate ont été préparés à partir du cobalti-diammonio-tétranitrite d'ammonium, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$ par l'action de l'acide oxalique.

**Produits de l'action de l'acide oxalique
sur le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium.**

C'est un fait bien connu que les nitrites de potassium et d'ammonium en solution aqueuse, surtout si on les chauffe, ne se comportent pas de la même façon. Ceci nous a amené à étudier les produits de l'action de l'acide oxalique sur le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium.

La préparation de ce sel se fait d'après le mode opératoire de Jörgensen ⁽¹⁾ modifié par Werner ⁽²⁾. En suivant rigoureusement les conditions de préparation données par Werner, nous avons remarqué que la température à laquelle il a opéré ne correspond pas au rendement maximum. En opérant à 60-65°, nous avons pu élever le rendement de 17 à 30 g., le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium étant recristallisé, comme d'habitude, dans l'eau chaude.

Plusieurs essais entrepris en vue de préparer le cobalti-diammonio-dioxalate de potassium par double décomposition entre le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium et l'acide oxalique, en faisant varier la concentration de l'acide oxalique et la température de chauffage, ont toujours donné le cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium



et le cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium et de cobalt (bivalent) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]^{3/2}\text{CoK}$.

Ainsi, les produits de l'action de l'acide oxalique sur le

⁽¹⁾ *Zeits. f. anorg. Chem.*, VII, 1894, p. 304.

⁽²⁾ *Ibid.*, XV, 1897, p. 165.

cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium sont analogues à ceux du sel d'ammonium ⁽¹⁾.

La substitution dans l'ion complexe (négatif) des radicaux nitreux par les radicaux oxaliques ne dépend pas des ions ammonium ou potassium, positifs dans le cas actuel. Deux de ces quatre radicaux nitreux se laissent substituer par un radical oxalique, tandis que les deux autres sont tellement liés au cobalt, que, ni un prolongement du chauffage, ni une élévation de température ne permettent d'obtenir le cobalti-diammonio-dioxalate de potassium ou d'ammonium.

Ce fait peut s'expliquer ainsi : l'acide cobalti-diammonio-tétranitreux est plus faible que l'acide oxalique ; il est donc attaquant par lui. D'autre part, l'acide cobalti-diammonio-dinitro-oxalique possède les propriétés d'un acide plus fort que l'acide oxalique. Cet acide complexe n'est donc plus attaquant à froid par l'acide oxalique. A chaud, l'acide oxalique réduit une partie du cobalt à l'état bivalent et on obtient le sel double de cobalt et de potassium ou de cobalt et d'ammonium. Comme nous le verrons plus loin, l'acide cobalti-tri-oxalique est encore beaucoup plus fort que l'acide oxalique.

Préparation. — La méthode de préparation de ces sels de potassium est analogue à celle du sel d'ammonium indiquée par Jörgensen ⁽²⁾. Mais cet auteur, dans son mémoire, ne donne pas de détails, ni sur la quantité d'acide oxalique employée, ni sur les conditions de température.

Pour cette raison, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de ces facteurs, qui peuvent empêcher la formation du cobalti-diammonio-dioxalate de potassium, lors de l'action de l'acide oxalique sur le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium.

Nous donnons ci-dessous le mode opératoire suivi :

A une suspension contenant 20 g. de cobalti-diammonio-

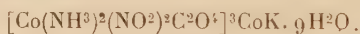
⁽¹⁾ JÖRGENSEN, *Zeits. f. anorg. Chem.*, XI, 1896, p. 435.

⁽²⁾ *Zeits. f. anorg. Chem.* XI, 1896, p. 440.

tétranitrite de potassium dans 200 cm³ d'eau à 60°, on ajoute 20 g. d'acide oxalique dissous dans 100 cm³ d'eau, également à 60°.

Au bout de quelques minutes, il y a un dégagement d'azote et d'oxyde d'azote. Après une heure de chauffage au bain-marie à 60-65°, on essore les premiers cristaux déposés et on laisse le liquide au repos pendant douze heures. Il se dépose pendant ce repos deux espèces de cristaux. Les uns sont analogues aux premiers cristaux séparés : ils sont rouges, et constitués par un cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium et de cobalt (I). Les autres sont bruns et plus gros : ils sont donnés par un cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium (II). Les petits cristaux sont séparés mécaniquement des gros par plusieurs décantations. Ces deux sels sont ensuite recristallisés dans l'eau à la température de 60°. Si à l'eau-mère on ajoute son volume d'alcool à 90°, après quelques heures de repos on obtient encore quelques grammes du sel II. Ces cristaux oranges sont essorés à la trompe, lavés et recristallisés comme d'habitude.

Analyse et propriétés. — L'analyse du sel rouge I, séché à l'air, donne la formule :



	Calculé	Trouvé
4 Co. . .	21,86	22,36
3 C ² O ⁴ . .	24,45	24,41
6 NO ² . .	25,57	25,43
6 NH ³ . .	9,47	9,40
K . . .	3,62	3,24
3 Co... . .	16,26	17,00

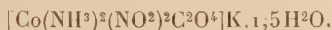
La soude donne, à froid, un précipité d'hydroxyde cobalteux. Dans l'eau, ce sel est moins soluble que le sel correspondant de potassium (II), mais en présence d'ammoniaque, la solubilité augmente, et le cobalt à l'état bivalent donne un complexe ammonié cobalteux.

Le cobalt à l'état trivalent a été dosé par la méthode suivante :

Nous avons fait bouillir un poids connu de la substance avec une solution de soude jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque. Le précipité d'hydroxydes cobaltique et cobalteux a été filtré et lavé avec de l'eau chaude jusqu'à parfaite neutralité de la solution.

Le précipité d'hydroxyde cobaltique traité par l'iodure de potassium, est dissous dans l'acide sulfurique dilué (1 : 4). On dose l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium titré. La différence entre les pourcentages de cobalt total et de cobalt à l'état trivalent donne le cobalt à l'état bivalent.

Le sel II correspond à la formule :



	Calculé	Trouvé
Co . . .	17,40	17,5
2 NH ³ . . .	10,04	10,0
C ² O ⁴ . . .	25,95	26,26
2 NO ² . . .	27,13	27,02
K . . .	11,53	11,40
1,5 H ² O . .	7,95	6,62

Ce sel avait été préparé par Jørgensen ⁽¹⁾ par double décomposition entre le cobalti-diammonio-dinitro-oxalate d'ammonium et l'acétate de potassium. Shibata et Maruki l'avaient préparé de la même façon, mais en employant l'iodure de potassium. Enfin Thomas l'avait obtenu suivant la méthode de Shibata et Maruki.

Nous l'avons préparé *directement*, par l'action de l'acide oxalique sur le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium.

Il convient d'ajouter que les auteurs cités ne sont pas d'accord sur le nombre des molécules d'eau à attribuer à ce sel. Jørgensen et Thomas avaient trouvé *une* molécule d'eau,

(¹) *Loc. cit.*, p. 445.

alors que Shibata et Maruki en avaient indiqué *une et demie*.

Le sel que nous avons isolé contient également *une molécule et demie* d'eau, mais une molécule seulement est éliminable dans le dessiccateur.

Calculé pour H_2O

—
5,37 o/o

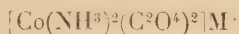
Trouvé

—
6,62 o/o

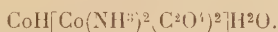
CHAPITRE II

SUR QUELQUES COBALTI-DIAMMONIO-DIOXALATES

La série des cobalti-diammonio-dioxalates



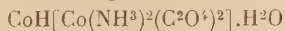
a été découverte par Sørensen ⁽¹⁾. Il n'a toutefois préparé que les sels d'ammonium, de potassium et de cobalt. A ce dernier sel il a attribué la formule :



En appliquant la théorie de l'hexacoordination de Werner, on voit que cette constitution n'est pas acceptable.

L'ion complexe étant monovalent et négatif ne peut pas être lié à l'hydrogène et au cobalt bivalent. De plus, les chiffres calculés pour le cobalt, le groupement oxalique et l'ammoniaque ne sont pas en accord avec la formule donnée par cet auteur. D'ailleurs les chiffres qu'il a trouvés ne permettent pas d'admettre la formule donnée plus haut.

Calculé pour la formule



2Co . . .	27,51
2C ² O ⁴ . . .	41,02
2NH ³ . . .	7,92

Trouvé et calculé par Sørensen :

	Calculé	Trouvé
Co . . .	22,57	22,84
C ² O ⁴ . . .	50,41	50,13
NH ³ . . .	9,74	8,97

(¹) *Studier over Kobaltidoxalator*, Kopenhagen, 1899, pp. 182-186.

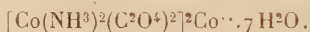
Les chiffres trouvés montrent que les rapports du cobalt à l'ion oxalato et à l'ammoniac ($\text{Co} : \text{C}^2\text{O}^4 : \text{NH}^3$) sont comme 1 : 1,47 : 1,36, ou bien 2 : 2,94 : 2,72 ; ainsi, ce composé n'ayant pas une constitution définie est en réalité un mélange.

On obtient les composés de cette série par deux procédés :

1° Le cobalti-diammonio-tétranitrite d'ammonium (sel d'Erdmann) est transformé en chlorure de cobalti-dichloro-diaquo diammine qui donne avec l'acide oxalique le cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium ⁽¹⁾.

2° Le cobalti-tétrammonio-disulfite d'ammonium donne, par chauffage, le cobalti-diammonio-disulfite d'ammonium qui, avec l'acide oxalique, est transformable en cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium ⁽²⁾.

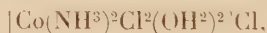
Au cours des opérations nous avons adopté le premier procédé indiqué par Riesenfeld et Klement pour la préparation du cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium à partir du chlorure de cobalti-dichloro-diaquo-diammine et de l'acide oxalique, nous avons isolé un nouveau composé de formule :



	Calculé	Trouvé
3 Co . . .	24,48	24,48
4 C^2O^4 . .	49,15	49,0
NH^3 : . .	9,38	9,48
7 H^2O . .	17,36	»

La méthode à suivre pour sa préparation est la suivante :

Après avoir chauffé 3 heures au bain-marie un mélange de chlorure de cobalti-dichloro-diaquo-diammine,



et d'acide oxalique (10 g. + 15 g.), on filtre la solution pour enlever les impuretés, et on le recueille dans de l'alcool à 80°

⁽¹⁾ RIESENFELD et KLEMENT, *Zeits. anorg. Chem.*, CXXIV, pp. 1-24.

⁽²⁾ RIESENFELD, *Medd. Kgl. Veteuskapsakad. Nobelinst*, VI, n° 6, 1923.

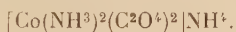
saturé à froid par du chlorure d'ammonium. La solution s'étant refroidie pendant la filtration, on la réchauffe une demi-heure au bain-marie.

Le sel de cobalt bivalent précipite : on l'essore à la trompe.

Propriétés. — Ce sel violet foncé perd 12,45 o/o d'eau dans le dessiccateur. Il est peu soluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans la soude ou l'ammoniaque en donnant naissance à un sel de sodium ou d'ammonium et à un précipité d'hydroxyde cobalteux.

Cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium. — Après la séparation des cristaux du sel cobalteux, on ajoute à la solution chaude 10 g. de chlorure d'ammonium et on laisse refroidir.

Après quelques heures de repos, on obtient un dépôt de cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium.



Les essais entrepris en vue d'obtenir ce sel sans précipitation intermédiaire du sel cobalteux ont été infructueux.

Cobalti-diammonio-dioxalate de baryum. — A une solution concentrée de cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium, on ajoute une solution de chlorure de baryum en quantité calculée. Le sel de baryum précipite en quelques minutes. Il est essoré à la trompe et lavé à l'alcool, d'abord à 45°, ensuite à 90°. Le sel séché à l'air a la formule :



	Calculé	Trouvé
2 Co. . . .	15,8	15,98
Ba	18,39	18,20 ; 18,30
4 H ² O . . .	9,64	»

Ce sel violet est plus soluble que le sel correspondant de cobalt. Dans le dessiccateur, il perd 6,46 o/o d'eau.

Acide cobalti-diammonio-dioxalique. — On ne connaît qu'un acide complexe cobaltique dont l'anion est constitué par des radicaux ammoniac et oxalique : c'est l'acide cobalti-triammonio dioxalique $\text{Co}(\text{NH}_3)^3(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾. L'analogie qui existe entre les composés de la série des sels de cobalti-diammonio-dioxalate et de cobalti triammonio-dioxalate nous a conduit à étudier la formation et la préparation de l'acide cobalti-diammonio-dioxalique.

Les essais entrepris dans ce but ont été les suivants :

1^o A une solution saturée (1 g. dans 400 cm³ d'eau) de cobalti-diammonio-dioxalate de baryum, on ajoute, à froid, de l'acide sulfurique en quantité calculée. Après 24 heures de repos, le sulfate de baryum est filtré et la solution est mise à évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Au bout de quelques jours obtient deux espèces de cristaux. Les uns violets, très solubles dans l'eau (I), déposés sur les parois, et les autres, violet foncé, peu solubles (II) fixés au fond de la capsule. Le rendement en cristaux I est très faible. L'analyse qualitative a montré qu'ils sont constitués par un mélange d'oxalate d'ammonium et d'acide cobalti-diammonio-dioxalique. Les cristaux II sont identiques à ceux du cobalti-diammonio-dioxalate de cobalt, décrit plus haut.

Analyse des cristaux II :

	Calculé pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]^2\text{Co} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Trouvé
Co . . .	24,34	24,60
C ² O ⁴ . .	49,15	49,51

2^o Un mélange contenant 1 g. 5 de cobalti-diammonio-dioxalate de cobalt $\text{Co}(\text{NH}_3)^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 2 \text{Co}$ et d'acide oxalique en quantités équivalentes est dissous dans 60 cm³ d'eau tiède (40^o) :

(1) SÖRENSEN, *Studier over Koballdioxalator*, Kopenhagen, 1899, pp. 182-186.

Après une heure de repos, l'oxalate cobalteux est essoré à la trompe, et la solution filtrée est mise à évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique. La plus grande partie de la solution est évaporée au bout de 24 heures, et on obtient, comme dans le premier cas, deux espèces de cristaux; mais les cristaux violet foncé sont plus gros. La séparation des cristaux se fait de la même façon que dans le cas précédent.

Analyse des cristaux violet foncé :

	Calculé pour [Co(NH ³) ₃ (C ² O ⁴) ₂] ² Co.7 H ² O	Trouvé
Co . . .	24,48	24,52
C ² O ⁴ . . .	49,15	49,14

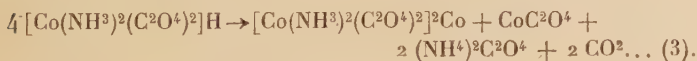
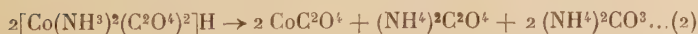
Ainsi nous avons obtenu à nouveau un sel cobalteux. L'analyse de la poudre microcristalline a montré que nous avions affaire à un acide cobalti-diammonio-dioxalique mélangé d'oxalate d'ammonium (environ 10 o/o).

Analyse :

Trouvé : 0 g. 1768 de substance ont donné 0 g. 0307 Co, soit 17,37 o/o; 0 g. 1768 ont nécessité 23,85 cm³ KMnO⁴, soit 59,15 o/o C²O⁴; NH³ 12,65 o/o.

Calculé pour [Co(NH³)₃(C²O⁴)₂].H.2 H²O = P. M. 506 : Co, 19,28 o/o; C²O⁴, 57,52 o/o; NH³, 11,14 o/o.

Il y a lieu de remarquer que cet acide cristallise également comme l'acide oxalique et l'acide cobalti-triammonio-dioxalique avec deux molécules d'eau. Il est très soluble dans l'eau. En solution concentrée, il se décompose en donnant naissance au sel cobalteux de cette série. La réaction de décomposition en solution aqueuse peut être écrite :



On voit maintenant d'où provient l'oxalate d'ammonium mélangé à l'acide cobalti-diammonio-dioxalique.

Nous avons également tenté d'isoler cet acide complexe à l'état solide, en ajoutant de l'alcool à une solution concentrée de cet acide obtenu d'après le procédé (2) :

Qu'on ajoute de l'alcool d'un seul coup ou bien très lentement, on obtient toujours le sel cobalteux, et non l'acide.

Dans le premier cas, on obtient des cristaux microcristallins, dans le deuxième des grès cristaux.

L'alcool joue évidemment ici le rôle de réducteur.

En résumé, nous avons obtenu le cobalti-diammonio-dioxalate de cobalt par quatre procédés différents. Quant à l'acide correspondant, il se laisse isoler difficilement et contient toujours des sels.

CHAPITRE III

SUR QUELQUES COBALTI-TRIOXALATES

Parmi les complexes cobaltiques, les cobalti-trioxalates ont été relativement peu étudiés. On ne connaît qu'un petit nombre de sels complexes alcalins et alcalino-terreux de ce type. Par double décomposition entre le cobalti-trioxalate de potassium et les sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, on n'arrive pas à remplacer les trois atomes de potassium par le sodium. On obtient toujours un sel double de potassium et de sodium, dont la constitution dépend de la quantité et de la concentration du chlorure de sodium employé.

La préparation des autres sels alcalins se fait directement en employant, au lieu d'un sel de potassium, le sel correspondant. Le mode opératoire est identique à celui de la préparation du cobalti-trioxalate de potassium.

L'étude de la conductibilité électrique des bases des cobalti-ammines a montré que ces composés sont dissociés aussi fortement que les alcalis ⁽¹⁾.

Le même phénomène se présente chez les complexes du platine, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ étant une base aussi forte que la soude.

Des acides complexes cobaltiques on ne connaît que l'acide cobalti-triammonio dioxalique. Benedickt ⁽²⁾ a remarqué que l'acide cobalti-trioxalique, n'existe qu'en solution. Le carbonate de calcium traité par cet acide donne naissance au cobalti-trioxalate de calcium.

⁽¹⁾ LAMB et YNGVE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, XLIII, 1921, pp. 2352-66.

⁽²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXVIII, 1906, p. 171.

Mais les sels complexes de ces acides sont bien connus. En général, ces sels sont dissociés plus fortement que les sels simples de l'acide qui fait partie de ce complexe.

Ainsi, il convient de conclure que les acides complexes sont plus forts que les acides simples correspondants.

Les faits exposés plus haut nous ont conduit à reprendre l'étude de la décomposition du cobalti-trioxalate de potassium.

Nous avons également étudié les composés qui prennent naissance par double décomposition entre le cobalti-trioxalate de potassium et le nitrate d'argent.

Cobalti-trioxalate de potassium.

Le cobalti-trioxalate de potassium $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été préparé pour la première fois par Kehrman (1) puis étudié par Sørensen (2), Copaux (3) et Benedickt (4). La méthode de préparation de Sørensen paraît la meilleure. Vranek (5) et Jæger et Berger (6) ont étudié ce composé au point de vue de la décomposition photochimique. Les résultats qu'ils ont obtenus sont les suivants :

1° Il existe une certaine relation entre la longueur d'onde et la vitesse de réaction photochimique ;

2° La décomposition déjà commencée dans l'obscurité est accélérée par la lumière ;

3° En solution concentrée, dans les mêmes conditions (temps et intensité de rayonnement), la quantité de sel décomposée est indépendante de la concentration de la solution ;

(1) *D. ch. G.*, XIX, 1886, p. 3102.

(2) *Zeits. anorg. Chem.*, XI, 1896, p. 1.

(3) *Ann. Chim. Phys.* [8], 1905, t. VI, p. 508.

(4) *Loc. cit.*

(5) *Zeits. f. Elektrochim.*, XXIII, 1918, pp. 326-51.

(6) *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk en Natk. Alf.*, XXIX, 1920, pp. 18-28.

ainsi la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration, mais elle croît avec la fréquence des rayons actifs ;

4° Dans les solutions très étendues, la vitesse de réaction croît aussi avec la dilution de la solution ;

5° Dans une solution étendue (0,0001 mol./l.) la réaction est bimoléculaire, mais dans une solution plus concentrée elle est monomoléculaire ;

6° Les constantes de vitesse de réaction sont proportionnelles à l'intensité de la lumière ;

7° Les sels simples ont une influence considérable sur la vitesse de réaction : par exemple, l'oxalate de potassium peut arrêter complètement la décomposition ;

8° Le cobalti-trioxalate de potassium n'est photochimiquement sensible que dans les limites de longueur d'onde de la deuxième bande d'absorption, avec un maximum pour 426 $\mu\mu$.

On a encore étudié le cobalti-trioxalate de potassium aux points de vue de l'optique ⁽¹⁾, de la cristallographie ⁽²⁾, de la stabilité ⁽³⁾ et de la déshydratation ⁽⁴⁾.

Nous avons répété quelques expériences relatives à la décomposition du cobalti-trioxalate de potassium. Ce sont les suivantes :

Une solution étendue de ce sel est exposée, dans une fiole, à la lumière diffuse du jour. La décoloration s'opère rapidement (1 heure) en donnant l'oxalate cobalteux à l'état cristallin. Ces cristaux sont essorés à la trompe et lavés d'abord à l'eau et ensuite à l'alcool.

Les expériences, faites en faisant varier la concentration de la solution, montrent que la constitution des cristaux déposés ne dépend pas de la concentration. On obtient toujours un oxalate de cobalt contenant 3,5 molécules d'eau.

⁽¹⁾ JÆGER, *R. tr. ch. P. B*, t. XXXVIII, 1919, pp. 171-314.

⁽²⁾ STEINMETZ, *Zeits. f. Krystallogr.*, LVII, 1924, pp. 233-52.

⁽³⁾ W. THOMAS et FRASER, *Journ. Chem. Soc. London*, CXXIII, 1923, pp. 2973-76.

⁽⁴⁾ BERGMANN, *Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.*, LVI, 1925, pp. 177-232.

L'analyse des cristaux roses en aiguilles a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $\text{CoC}^2\text{O}^4 \cdot 3,5\text{H}^2\text{O}$	Trouvé
Co . . .	28,1	28,20
C^2O^4 . .	41,9	41,97

Le procédé d'analyse suivant a été adopté. Nous avons dissous un poids connu de ce sel dans l'acide sulfurique dilué. Dans la solution acidulée, l'oxalate est dosé par le permanganate de potassium titré. La faible coloration due au cobalt ne gêne pas, en solution étendue, pour la détermination du point final de la réaction. Le cobalt a été dosé par électrolyse (CoC^2O^4 est soluble dans l'ammoniaque en donnant un sel complexe).

Le cobalti-trioxalate de potassium contient 53,4 o/o C^2O^4 , mais après la décomposition complète nous avons trouvé dans la solution 27,12 o/o C^2O^4 et dans le précipité 17,1 o/o C^2O^4 ce qui fait au total 44,22 o/o C^2O^4 .

La solution est pratiquement exempte de cobalt.

Il est facile de voir que la réaction de décomposition, en accord avec la formule donnée par Jæger et Berger ⁽¹⁾ est la suivante :



La réduction du cobalt se fait aux dépens de l'acide oxalique ; ce dernier, s'oxydant donne par conséquent du gaz carbonique. La réaction est quantitative.

En suivant comme J. Vranek ⁽²⁾ l'allure de la décomposition par la conductibilité électrique, nous avons observé que celle-ci change très peu pendant la réaction : la conductibilité électrique de deux molécules de cobalti-trioxalate de potassium est donc à très peu près égale à celle de trois molécules d'oxalate de potassium.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

L'oxalate de cobalt étant insoluble, sa conductibilité électrique est pratiquement négligeable vis-à-vis de celle de l'oxalate de potassium : on peut donc admettre que l'ion cobalti-trioxalique est une fois et demie plus conducteur que l'ion oxalique simple.

Lorsqu'on abandonne une solution étendue de cobalti-trioxalate de potassium dans l'obscurité, on obtient, au bout de quelques mois, un oxalate cobalteux identique au précédent.

Ces cristaux sont plus gros que ceux qu'on obtient à la lumière du jour.

Analyse :

	Calculé pour $\text{CoC}^2\text{O}^4 \cdot 3,5\text{H}^2\text{O}$	Trouvé
Co. . .	28,1	28,18
C^2O^4 . .	41,9	41,40

Cobalti-trioxalate de plomb et de potassium.

Une solution de cobalti-trioxalate de potassium, traitée par le nitrate de plomb, donne naissance à un sel double de plomb et de potassium, accompagné d'oxalate de plomb qui se forme pendant la précipitation. L'insolubilité du sel double ne permet pas de le purifier.

L'analyse quantitative a montré que le rapport du cobalt au radical oxalique, au potassium et au plomb est approximativement comme 1 : 3 : 1 : 1.

Au point de vue de la décomposition thermique et photochimique, il se comporte de la même façon que le cobalti-trioxalate de potassium.

Sur quelques réactions du cobalti-trioxalate de potassium.

Une solution concentrée de ce sel, traitée par un chlorure (baryum, strontium ou calcium) ou un nitrate (argent ou

(plomb) donne naissance à des précipités peu solubles. Les solutions des sels des autres métaux ne provoquent pas la précipitation. Ainsi l'ion cobalt trioxalique se comporte analytiquement comme l'ion sulfurique.

Le cobalt(trioxalate est réduit par le chlorure stanneux. Une solution traitée par ce réactif devient incolore au bout de quelques minutes. Cette réaction est accélérée par une goutte de sulfate de sodium ou d'ammonium, aussi la solution en quelques secondes.

Cobalt-trioxalate de potassium et d'argent

Les essais effectués en vue de la séparation équimoléculairement l'argent au potassium dans le cobalt-trioxalate de potassium $(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K})$, ont toujours donné les composés définis répondant à la formule $(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 1/2 \text{Ag}_2\text{K})$ composé dans lequel il subsiste par conséquent la demi-mole potassium pour deux atomes de cobalt.

La formation de ce sel ne dépend pas de la quantité de nitrate d'argent qu'on peut indifféremment employer en quantité exacte ou en excès. Sous le microscope on ne voit qu'une espèce de cristaux.

Essais. — A une solution concentrée 6 g. dans 30 cm³ d'eau de cobalt-trioxalate de potassium, on ajoute 100 cc. d'une solution concentrée de nitrate d'argent équivalente de volume d'argent, et se trouve tout de suite un précipité cristallin blanc qui est lavé à la machine et lavé à l'alcool (fraction I).

A l'examen de la fraction précédente l'on ajoute le double du volume de la solution de nitrate d'argent. Le précipité cristallin se fait plus facilement et le sel précipité est mieux cristallisé (fraction II).

Avec le potassium dans la solution on obtient l'argent, en ajoutant de la fraction II deux fois autant à des cristaux

ayant la même forme cristalline que les précédents (fraction III).

L'analyse de ces trois fractions différentes a donné les résultats suivants :

Fraction I.

	Calculé pour [Co(C ² O ⁴) ³] ² Ag ³ K.8 H ² O	Trouvé
2 Co . . .	8,62	8,72 ; 8,85
5 Ag . . .	39,4	38,8 ; 38,92
5 C ² O ⁴ . . .	32,16	33,0
K . . .	2,86	2,78
H ² O . . .	7,89	7,78

Fraction II.

	Calculé pour [Co(C ² O ⁴) ³] ² Ag ³ K.8H ² O	Trouvé
2 Co . . .	8,62	9,0 ; 8,85
5 Ag . . .	39,4	39,15 ; 39,15
5 C ² O ⁴ . . .	32,16	32,5
K . . .	2,86	2,95
6 H ² O. . .	7,89	7,83

Fraction III.

	Calculé pour [Co(C ² O ⁴) ³] ² Ag ³ K.6H ² O	Trouvé
2 Co . . .	8,86	9,0 ; 9,0
5 Ag . . .	40,5	40,44 ; 41,1
5 C ² O ⁴ . . .	33,0	32,5 ; 32,54
K . . .	2,94	2,8
6 H ² O . . .	8,18	7,58

Les cristaux de la fraction I sont plus petits que ceux des fractions suivantes, et ils sont accompagnés d'une petite quantité d'oxalate d'argent se formant pendant la précipitation.

Mais comme on le voit d'après les résultats d'analyse, nous avons obtenu dans ces trois fractions des composés de même composition, mais plus ou moins hydratés.

On peut se demander s'il s'agit là de mélanges ou de sels homogènes.

Nous avons suivi l'allure de la précipitation par le nitrate d'argent en mesurant la densité de la solution au moyen de balances analytiques à flotteur suspendu. En portant en abscisse la quantité de nitrate d'argent ajoutée et en ordonnée le changement de densité de la solution, nous avons obtenu une droite. Cela prouve que la précipitation se fait d'une façon continue.

Pour le dosage de l'acide oxalique, nous avons fait bouillir un poids connu de substance dans une solution étendue contenant de l'acide sulfurique. Au moment où la solution est à ébullition, le complexe se décompose rapidement. Deux atomes de cobalt oxydent une molécule d'acide oxalique d'après la réaction :



Cette réaction est quantitative.

Nous avons ainsi employé une méthode nouvelle permettant de doser, dans les complexes, l'acide oxalique en présence du cobalt. Cette méthode consiste à oxyder cinq radicaux oxaliques par le permanganate de potassium, le sixième radical oxalique ayant été oxydé par le cobalt comme il a été dit plus haut. La présence du sulfate cobalteux ne gêne pas l'observation de la réaction.

L'étude de la déshydratation de ces trois fractions a donné les résultats suivants :

Au bout de 18 jours de dessiccation dans le vide au-dessus de l'anhydride phosphorique, le poids des sels est devenu constant.

La perte en eau est exprimée en pourcentages :

I. . .	7,78 o/o
II. . .	7,83 "

Ces chiffres correspondent approximativement à la perte de 6 molécules d'eau (théoriquement 7,89 o/o) au lieu de 8.

III. . .	7,58 o/o
----------	----------

La perte des 6 molécules d'eau de ce sel correspondrait théoriquement à 8,18 o/o.

Le cobalti-trioxalate de potassium et d'argent est encore moins stable que le cobalti-trioxalate de potassium.

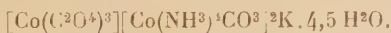
**Cobalti-trioxalate de di-cobalti-carbonato-tétrammine
et de potassium.**

A une solution contenant 1 g. 6 de bromure de cobalti-carbonato-tétrammine dissous dans 20 cm³ d'eau à 35°, on ajoute 1 g. de cobalti-trioxalate de potassium à l'état solide. On filtre la solution brun foncé et on laisse cristalliser. Au bout de 5 heures de repos, on obtient une petite quantité de micro-cristaux verts. Ces cristaux étant en quantité insuffisante et évidemment impurs, nous ne les avons pas analysés.

L'eau-mère de ces cristaux, additionnée de son volume d'alcool, a donné naissance à des cristaux violet foncé, en aiguilles.

Pour obtenir le sel à l'état cristallin, l'addition de l'alcool doit se faire très lentement. Ce sel est essoré à la trompe, lavé d'abord à l'alcool à 45 o/o et ensuite à l'alcool à 90 o/o.

L'analyse du sel séché à l'air montre qu'il répond à la formule suivante :



	Calculé	Trouvé
3 Co	21,67	21,59; 21,69
3 C ² O ⁴	32,31	32,37
8 NH ³	16,65	16,54
K	4,78	4,56
4,5 H ² O	9,95	10,0

Ce sel perd dans le dessiccateur, au bout d'une semaine, 5,5 o/o d'eau, ce qui correspond à 2,5 molécules d'eau. Le reste de l'eau s'élimine dans le dessiccateur à vide.

Comme on le voit d'après la formule, nous avons obtenu,

par double décomposition entre le bromure de cobalti-carbonato-tétrammine et le cobalti-trioxalate de potassium, un sel contenant encore pour un radical cobalti-trioxalique un atome de potassium. Si au lieu du bromure de carbonato-tétrammine on emploie le chlorure d'oxalato-tétrammine (voir chapitre suivant), on arrive aux mêmes résultats.

**Cobalti-trioxalate de cobalti-hydroxy-pentammine
et de potassium.**

A une solution concentrée de cobalti-trioxalate de potassium on ajoute, en remuant, une solution concentrée de chlorure de cobalti-carbonato-pentammine, toutes les deux ayant été préalablement filtrées.

Au bout de quelques minutes le sel commence à précipiter. Après 24 heures de repos les cristaux verts sont essorés à la trompe et lavés à l'alcool.

Le sel séché à l'air répond à la formule suivante :



	Calculé	Trouvé
2 Co	18,70	19,05
3 C ² O ⁴	41,84	41,40
5 NH ³	13,47	13,32
K	6,18	6,18

Il convient de noter qu'au cours de la formation de ce complexe double, l'ion carbonato-pentammine cobaltique s'hydrolyse en ion hydroxy.

L'eau-mère, additionnée d'alcool, donne encore quelques décigrammes du sel précédent. Mais cette deuxième fraction n'a pas la pureté de la précédente.

CHAPITRE IV

SUR QUELQUES COMPLEXES ISOMÉRIQUES DU COBALT

Parmi les complexes cobaltiques doubles — composés contenant dans leurs ions des radicaux oxaliques et de l'ammoniaque — le cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine et ses isomères présentent un intérêt particulier au point de vue de leur stabilité.

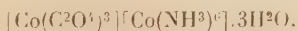
Sachant, d'une part, que le cobalt trivalent, avec l'acide oxalique, donne des complexes peu stables, surtout en solution aqueuse et, d'autre part, que les complexes cobaltiques ammoniés et particulièrement les composés hexammoniés sont très robustes, nous nous sommes proposés d'étudier la transformation de ces complexes doubles.

Au composé cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine trihydraté, $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3][\text{Co}(\text{NH}^3)^6].3\text{H}^2\text{O}$ correspondent [trois autres composés qui ont la même composition élémentaire, mais qui s'en distinguent par leurs caractères chimiques.

C'est là un exemple de l'isomérisation de coordination signalée par Werner.

Voici ces composés :

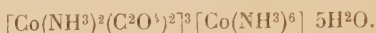
I. — Cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine trihydraté,



II. — Cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine dihydraté,



III. — Tri-cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-hexammine pentahydraté,



IV. — Cobalti-trioxalate de tri-cobalti-oxalato-tétrammine tétrahydraté,



Ces isomères ne cristallisent pas avec le même nombre de molécules d'eau et ils ne sont pas isomorphes.

Cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine.

Pfeiffer et Basci ⁽¹⁾ ont été les premiers à préparer le cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^3][\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, par double décomposition. Ce sel se forme tout de suite et devient cristallin après quelque temps. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau ; toutefois, sa solubilité augmente en présence d'autres sels ⁽²⁾. Ces auteurs ont observé que la plus grande solubilité de ce sel en présence du chlorure de potassium est due à la formation d'un sel double, di-cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine et de tri-potassium, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^3]^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{K}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui a été déjà décrit par Sørensen ⁽³⁾. Il est donc probable qu'on peut obtenir ce même sel double en ajoutant une solution de chlorure de cobalti-hexammine à une solution de cobalti-trioxalate de potassium.

Les observations résultant de l'étude de la conductibilité électrique au cours de la précipitation du cobalti-trioxalate de potassium par le chlorure de cobalti-hexammine, ont montré que nous avons, en effet, affaire à un composé intermédiaire.

⁽¹⁾ *Ann.*, LII, 1906, p. 346.

⁽²⁾ BRÜNNED et PETERSEN, *Journ. Am. Chem. Soc.*, XLIII, 1921, pp. 2267 et 2289.

⁽³⁾ *Loc. cit.*, p. 71.

La courbe ci-contre montre l'allure de la précipitation de 0 g. 0494 de sel. Pour que cette précipitation ait lieu à l'état de $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3][\text{Co}(\text{NH}^3)^6]$ il faut ajouter

$$\frac{267 \times 0,0494}{494 \times 0,030754} = 0 \text{ cm}^3 87$$

d'une solution de cobalti-hexammine à 30 g. 754 par litre.

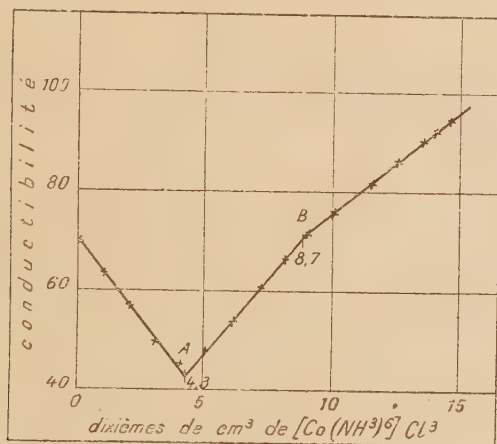
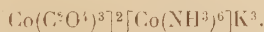


Fig. 1.

Le point anguleux A, n'indiquant que la moitié (0 cm³ 43) du réactif nécessaire, correspond à la formation du di-cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine et de tri-potassium de formule :



Le point anguleux B correspond de son côté à la formation du cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine.

Ainsi, la formation d'un sel double au cours de la précipitation de ce dernier sel est démontrée,

Cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine.

Nous avons préparé ce sel (deuxième isomère) d'après le mode opératoire de Sørensen (1).

Analyse :

Calculé pour		Trouvé
[Co NH ³) ² (C ² O ⁴) ²].[Co(NH ³) ⁴ C ² O ⁴).2H ² O		
2Co . . .	22,69	22,69
3C ² O ⁴ . .	50,75	50,93
NH ³ . . .	19,61	19,8

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide. Dans le dessiccateur, il ne perd que 1,62 o/o d'eau, mais dans le dessiccateur à vide la perte de l'eau est complète (théorie : 6,92 o/o H²O).

Tri-cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-hexammine.

Ce sel (troisième isomère), que nous avons isolé, est très analogue par sa couleur au cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine (deuxième isomère).

Préparation. — A une solution concentrée de cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium (à 4 o/o), on ajoute une solution de chlorure de cobalti-hexammine (à 1 o/o), toutes les deux portées à 35°. La cristallisation se fait lentement. Après 3 heures de repos, les cristaux déposés, violets, en aiguilles, sont essorés à la trompe, lavés d'abord à l'alcool à 45°, ensuite à l'alcool à 90°. Le sel est recristallisé dans l'eau à la température de 60°.

Séché à l'air, il a la formule suivante :



	Calculé	Trouvé
2Co . . .	22,31	22,30 ; 22,30
6C ² O ⁴ . .	49,9	50,2
12NH ³ . .	19,28	19,32

(1) *Loc. cit.*

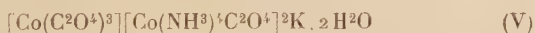
Il est peu soluble dans l'eau froide, mais cependant sa solubilité est plus grande que celle du cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine. Dans le dessiccateur à vide, au bout de sept mois, ce sel ne perd que 1,76 o/o H^2O (théorie pour $5H^2O$, 8,51 o/o).

Conservés pendant plusieurs mois dans l'obscurité, en solution aqueuse, ces deux isomères (II et III) sont stables. Ces observations ont été faites par la méthode de la conductibilité électrique.

Cobalti-trioxalate de tri-cobalti-oxalato-tétrammine.

Ce quatrième isomère, isolé pour la première fois par Sørensen ⁽¹⁾ est particulièrement intéressant. Au cours de la préparation, nous avons remarqué que la réaction de double décomposition entre le cobalti-trioxalate de potassium et le chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine est influencée par plusieurs facteurs, tels que la température, la concentration et la durée de cristallisation.

En faisant varier les rapports des sels employés, Sørensen (*l. c.*), a obtenu le cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétrammine et de potassium :



et le cobalti-trioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine et de di-potassium :



Le cobalti-trioxalate de tri-cobalti-oxalato-tétrammine (IV) est toujours accompagné du sel (V). On l'élimine par un lavage prolongé.

Le sel IV est presque insoluble dans l'eau froide ⁽²⁾ tandis que le sel V se dissout facilement.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 136.

⁽²⁾ BRÖNSTED et PETERSEN, *loc. cit.*, p. 2268.

A titre d'indication, nous allons donner d'abord la méthode de préparation du sel IV, indiquée par Sørensen.

A une solution contenant 15 g. de chlorure de cobalti-oxalato-tétramine dissous dans 750 cm³ d'eau à 45°, on ajoute, en remuant, 10 g. de cobalti-trioxalate de potassium à l'état solide et on filtre rapidement. Le précipité qui se forme durant le refroidissement lent contient des cristaux noirs (sel IV) et des cristaux plus clairs (sel V). On sépare ces derniers par un lavage à l'eau froide.

En suivant rigoureusement le mode opératoire de Sørensen et en employant sa méthode de séparation pour ces deux sels, nous avons toujours obtenu, après un lavage prolongé à l'eau froide, un sel contenant encore du potassium.

Guidé par l'idée qu'un sel relativement soluble, comme le cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétramine et de potassium, dans une solution moins concentrée, doit se transformer en un sel moins soluble, c'est-à-dire le cobalti-trioxalate de tri-cobalti oxalato-tétramine, et que cette transformation doit être d'autant plus complète que le temps de repos est plus long, nous avons fait une dizaine d'essais à cette fin.

Dans ce qui suit, nous n'allons décrire que celles de nos expériences qui ont un intérêt particulier et qui ont conduit à des composés appartenant à trois séries différentes.

Dans toutes ces expériences, l'essai n° 5 excepté, nous avons employé le cobalti-trioxalate de potassium et le chlorure de cobalti-oxalato-tétramine dans les proportions données par Sørensen (1 : 3).

Pour les essais nos 1, 2, 3, nous avons également pris les mêmes concentrations que Sørensen, mais nous avons fait varier la durée de cristallisation.

Dans l'essai n° 4, nous avons dilué une fois et demie les solutions employées précédemment ; la cristallisation a été de longue durée,

Essai n° 1. — A une solution de chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine chauffée à 70° (au lieu de 45°), on ajoute du cobalti-trioxalate de potassium, à l'état solide, on filtre et on refroidit brusquement sous un courant d'eau froide.

Après 4 heures de repos, on essore les cristaux déposés, on lave, d'abord à l'eau et ensuite à l'alcool à 45° et à 90°.

Le sel, séché à l'air répond à la formule suivante :



	Calculé	Trouvé
3 Co	19,28	19,30 ; 19,46
5 C ² O ⁴ . . .	47,95	48,1 ; 47,86
8 NH ³ . . .	14,85	15,20
K.	4,25	4,33
7 H ² O . . .	13,72	12,10
[Co(C ² O ⁴) ³] .	35,20	34,60

Il y a lieu de remarquer que le sel préparé par Sørensen (*l. c.*) contient deux molécules d'eau.

Propriétés. — Le cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-

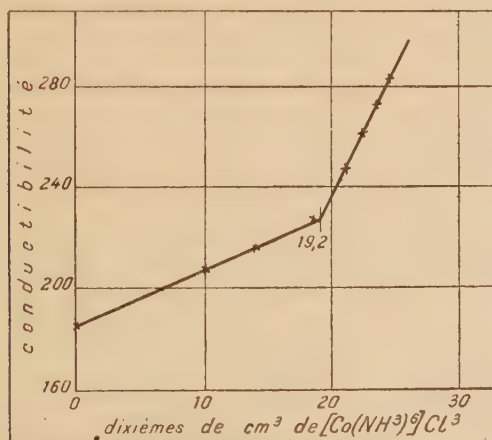


Fig. 2.

tétrammine et de potassium est soluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles. Dans le dessiccateur à anhydride phos-

phorique, il perd 6,5 o/o d'eau. Dans le vide, la perte en eau, au total, est 12,1 o/o, ce qui correspond à 6 molécules d'eau. Au bout de sept mois (toujours dans le vide) il se décompose (voir plus loin). Avec les cobalti-hexammines, sa solution donne le précipité caractéristique de cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine.

L'insolubilité de ce dernier sel permet de doser l'ion cobalti-trioxalique $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]'''$, en solution, par la méthode de la conductibilité électrique au moyen du chlorure de cobalti-hexammine.

Ce dosage a été effectué sur un poids de sel de 0 g. 1031, dissous dans 60 cm³ d'eau. La courbe (fig. 2) montre l'allure de la précipitation. Le point anguleux indiquant la précipitation de $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]$ correspond à :

$$100 \times \frac{323 \times 0,015377 \times 1,92}{267,55 \times 0,1031} = 34,6 \text{ o/o.}$$

La solution employée contient 15 g. 377 de chlorure de cobalti-hexammine par litre.

Calculé pour la formule donnée plus haut : 35,2 o/o $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]$.

Essai n° 2. — La solution employée a été préparée de la même façon que dans le cas précédent. Cristallisation fractionnée:

Après 2 heures de repos dans l'obscurité on obtient des cristaux noirs en aiguilles. On essore, on lave, d'abord à l'eau froide et ensuite à l'alcool à 45° et à 90°. Rendement 4 g. (fraction I).

Au bout d'une demi-heure, les eaux-mères donnent encore 4 g. de cristaux gris noir en aiguilles plus fins que les précédents, mais déjà mélangés de cristaux rouges. On les sépare et on les lave comme les précédents (fraction II).

L'eau-mère de cette deuxième fraction donne après 18 heures de repos des cristaux noirs, fortement mélangés de cristaux rouges. Rendement 3 g. (fraction III).

L'eau-mère de la fraction III, additionnée d'alcool donne encore des cristaux noirs, mais contenant beaucoup de cristaux rouges.

Les cristaux des fractions II et III sont recristallisés dans l'eau à 45°. Après la recristallisation ils sont exempts de cristaux rouges.

Comme on le verra plus loin, ces cristaux rouges sont les produits de la décomposition du cobalti-trioxalate de dicobalti-oxalato-tétrammine et de potassium.

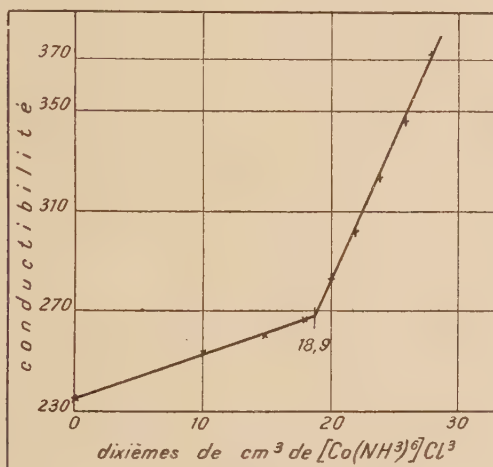


Fig. 3.

L'analyse montre que les cristaux de ces trois fractions ont la même constitution et répondent à la formule :



Analyse de la fraction I.

	Calculé	Trouvé
7 CO.	21,89	21,97
11 C ² O ⁴	51,35	51,2 ; 51,7
20 NH ³	18,02	17,8
K	2,72	2,61

Fraction II, trouvé : 21,94 o/o Co.

Fraction III, trouvé : 22,03 o/o Co.

Par le dosage au chlorure de cobalti-hexammine, effectué sur un poids de sel de 0 g. 1037, dissous dans 60 cm. d'eau, nous avons trouvé

$$100 \times \frac{323 \times 0,015377 \times 1,89}{267,55 \times 0,1037} = 33,7 \text{ o/o } [\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3].$$

La solution de chlorure de cobalti-hexammine employée contient 15 g. 377 de sel par litre.

Calculé pour formule donnée ci-dessus : 34,25 o/o $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]$.

La courbe (fig. 3) montre l'allure de la précipitation.

Essai n° 3. — Même solution que dans les cas précédents. Cristallisation lente.

Après 24 heures de repos, dans l'obscurité (pour éviter la décomposition autant que possible), on obtient deux espèces de cristaux : des cristaux fins et légers en lamelles (I), qu'on sépare des gros cristaux violet-noir (II) par plusieurs décantations.

Après le lavage avec 200 cm³ d'eau froide, on obtient 7 g. de sel II. (Sörensen, *l. c.*, a obtenu 13 g. 8).

En examinant le sel II, nous avons trouvé qu'il contient encore du potassium. Sous le microscope on aperçoit deux espèces de cristaux. L'analyse quantitative montre que l'on a affaire à un mélange.

Pour purifier ce sel, nous l'avons encore lavé en employant pour 6 g. de sel 1 lit. 5 d'eau froide.

Au bout d'une heure de ce deuxième lavage, il ne nous restait que 2 g. de sel. Ainsi, nous avons dissous environ 70 o/o de ce sel.

Après le deuxième lavage, les résultats de l'analyse de ce sel diffèrent de ceux obtenus après le premier lavage. Toutefois c'est encore un mélange, contenant toujours du potassium.

Il nous semble que la faible solubilité du di-cobalti-trioxa-

late de penta-cobalti-oxalato-tétrammine et de potassium ne permet pas complètement de l'isoler du cobalti-trioxalate de tri-cobalti-oxalato-tétrammine. Durant le lavage prolongé, ces deux sels se dissolvent simultanément.

Essai n° 4. — Nous avons employé la même solution que dans les cas précédents, mais diluée une fois et demie.

Après 24 heures de repos, également dans l'obscurité, on obtient deux espèces de cristaux : on sépare les cristaux verts des cristaux noirs en aiguilles par plusieurs décantations.

Après le lavage à l'eau froide, on obtient des cristaux noirs à l'état pur; ils sont exempts de potassium.

L'analyse montre que nous avons obtenu le sel de formule :



Essai n° 5. — Si une solution contenant le cobalti-trioxalate de potassium et le chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine en proportions 1 : 4 (le dernier étant en excès) est refroidie brusquement jusqu'à zéro, on obtient le sel de la série décrite dans l'essai n° 1.

En résumé, nous avons démontré, que lorsqu'une solution contenant 13 g. de cobalti-trioxalate de potassium et 20 g. de chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine (1 : 3) par litre est brusquement refroidie, on obtient des composés, plus ou moins hydratés, de formule :



Au contraire, la cristallisation lente donne naissance, à des composés de formule



Au bout de quelque temps de repos, ce composé se transforme en un autre composé moins soluble de formule



Dans une solution concentrée, telle qu'elle est donnée par Sörensen, cette transformation n'est pas complète. On obtient finalement un mélange difficilement séparable de ces deux sels.

D'autre part, nous avons trouvé qu'on peut obtenir le cobalti-trioxalate de tri-cobalti-oxalato-tétrammine, à l'état pur, en diluant une fois et demie la solution dont la concentration est donnée plus haut, et en faisant cristalliser lentement dans l'obscurité.

Nous avons également remarqué que la cristallisation très lente à la lumière du jour ou bien dans l'obscurité conduit à des cristaux rouges provenant de la décomposition de l'eau-mère.

CHAPITRE V

TRANSFORMATION ET DÉCOMPOSITION DE QUELQUES COMPLEXES COBALTIQUES

Depuis les belles études de Werner et de ses élèves sur les conductibilités électriques des solutions aqueuses des complexes du cobalt, on sait que les solutions d'acido-pentammines et d'acido-tétrammines s'hydrolysent

A. Lamb et J. Marden ⁽¹⁾ ont étudié la transformation réciproque du purpuréo-cobalti-pentammine ou roséo cobalti-pentammine et vice-versa. Ils ont trouvé que la vitesse de transformation est indépendante de l'ion acide se trouvant à l'extérieur du complexe et qu'elle est influencée par l'acidité de la solution. La réaction est toujours monomoléculaire.

W. Biltz ⁽²⁾, en étudiant la décomposition thermique des composés des cobalti-hexammines, a obtenu le chlorure de cobalti-chloro-pentammine, par exemple, en chauffant le chlorure de cobalti-hexammine jusqu'à 215° sous une pression d'ammoniaque de 710 mm.

Il a également remarqué que la nature du complexe et la durée du chauffage ont une influence sur les produits de la décomposition thermique : on obtient ou des sels simples (cobalt à l'état bivalent) ou un mélange de ceux-ci avec les cobalti-pentammines.

Après plusieurs essais, il a conclu que les cobaltiammines sont thermiquement instables, comme les composés organiques.

⁽¹⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XXXIII, 1911, p. 1873.

⁽²⁾ *Zeits. anorg. Chem.*, t. LXXXIII, 1913, pp. 177-192.

Les expériences de Clark, Quinck et Harkins ⁽¹⁾ ont eu le même but que celles de Biltz ⁽²⁾ : étudier la décomposition des cobaltiammines. Les résultats qu'ils ont obtenus sont en accord avec ceux de Biltz.

J. N. Brønsted ⁽³⁾ a étudié l'affinité de transformation, à l'état solide, entre le bromure de cobalti-chloro-pentammine et le chlorure de cobalti-bromo-pentammine.

La décomposition catalytique du chlorure de cobalti-hexammine, en présence de charbon comme catalyseur, étudiée par Schwarz et Krönig ⁽⁴⁾ a montré que la réaction de décomposition s'exprime de la façon suivante :



L'hydroxyde cobaltique libéré pendant la réaction de décomposition à l'état colloïdal, est adsorbé par le charbon. Ces auteurs ont également étudié l'influence de la concentration de la solution et de la quantité de charbon employée.

Dans ces dernières années, on a appliqué la décomposition photochimique à l'étude des complexes cobaltiques. Outre le cobalti-trioxalate de potassium, mentionné dans le chapitre précédent, on a étudié les complexes de diverses séries de cobaltiammines.

R. Schwarz et H. Weiss ⁽⁵⁾ en étudiant la décomposition des complexes cobaltiques dans des solutions aqueuses contenant un ou plusieurs groupes nitreux, ont trouvé que ces corps se décomposent hydrolytiquement à la lumière en donnant des sels simples. La réduction de décomposition est monomoléculaire.

Plus le nombre des radicaux nitreux est grand, plus le complexe est facilement décomposable. La vitesse de réac-

⁽¹⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XLII, 1920, pp. 2483-2498.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Zeits. phys. Chem.*, t. XCVIII, 1921, pp. 239-243.

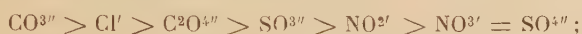
⁽⁴⁾ *D. ch. G.*, t. LVI, 1922, pp. 208-214.

⁽⁵⁾ *D. ch. G.*, t. LVIII, I, 1925, pp. 746-755.

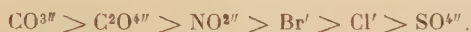
tion est accélérée par les ions hydrogène. Parmi les isomères, ce sont les composés trans qui sont les plus stables.

R. Schwarz et K. Tede ⁽¹⁾ ont également étudié la stabilité des complexes cobaltiques de la série des acido-pentammines et des acido-tétrammines contenant divers anions à l'intérieur du complexe. Leurs expériences ont montré que la stabilité est d'autant plus grande que l'anion est plus électro-négatif.

Les radicaux qui entrent dans la composition des acido-pentammines se placent dans l'ordre suivant qui exprime la stabilité des complexes correspondants :



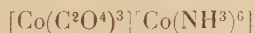
pour les acido-tétrammines, cet ordre est légèrement modifié :



La décomposition photochimique du cobalti-trioxalate de potassium est décrite dans le chapitre III.

Les expériences que nous venons de résumer ont porté sur les composés ne contenant qu'un ion complexe.

Dans l'exposé qui suit, nous étudierons la décomposition des sels contenant deux ions complexes. Pour cette étude, nous avons choisi le cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétramine et de potassium $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3][\text{Co}(\text{NH}^3)^4\text{C}^2\text{O}^4]^2\text{K}$ et le cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine :



Ces expériences ont été faites, d'une part, à la température ambiante, à la lumière diffuse du jour et dans l'obscurité, et d'autre part, à température plus élevée (70°) dans l'obscurité.

Décomposition du cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétramine et de potassium.

Une solution de ce sel se décompose déjà dans l'obscurité, mais la réaction est accélérée par la lumière. Plus la décom-

(¹) *Ibid.*, t. LX, 1926, pp 63-69.

position est lente, plus les cristaux sont gros. Les sels simples, comme le sulfate de sodium, l'oxalate de potassium, etc., etc., ont une influence retardatrice.

Si on chauffe une solution de ce composé pendant quelque temps au bain-marie, la décomposition s'opère de la même manière. Seulement, dans ce cas, on obtient des cristaux microcristallins.

Les cristaux rouges obtenus dans des conditions différentes, soit dans l'obscurité, soit à la lumière, soit sous l'action de la chaleur, ont la même constitution.

L'analyse montre qu'ils répondent à la formule :



	Calculé	Trouvé		
		dans l'obscurité	à la lumière	à 70°
3 Co	23,44	23,40	23,72	23,6
4 C ² O ⁴	46,62	46,07	46,25	46,5

Ce sel, oxalate double de di-cobalti-oxalato-tétrammine et de cobalt, a été isolé pour la première fois par Sørensen ⁽¹⁾. Il est presque insoluble dans l'eau froide. Les alcalis donnent naissance à l'hydroxyde cobalteux. Dans l'ammoniaque, ce sel se dissout facilement avec changement de couleur en donnant un complexe cobalteux. Dans cette solution ammoniacale, le cobalt a été dosé par électrolyse.

Nous avons également étudié les produits de décomposition du cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétrammine et de potassium à l'état solide, produits obtenus dans l'obscurité, au bout de sept mois, dans le dessiccateur à vide.

La décomposition s'opère de la même manière qu'en solu-

⁽¹⁾ *Studier over Kobaltidoxalator*, Kopenhagen, 1899.

tion aqueuse et les produits de cette décomposition ont la même constitution. Mais la réaction est extrêmement lente.

Décomposition du cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine.

Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide (¹). La solution saturée contenant un dépôt de sel au fond du vase est mise, dans une fiole bouchée, à la lumière du jour. La décomposition s'opère très lentement. Au fur et à mesure que le sel dissous se décompose, une autre partie se dissout. Pour favoriser la décomposition, il faut, de temps en temps, agiter la solution.

Au bout de quelques jours, 1 g. de cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine ayant une couleur verte est transformé en un sel jaune, à l'état pulvérulent, également insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

L'analyse qualitative a donné les résultats suivants. L'ion complexe cobalti-trioxalique $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^{///}$ est complètement décomposé. D'autre part, une solution concentrée de ce sel jaune donne avec le cobalti-trioxalate de potassium un précipité vert; par conséquent, l'ion cobalti-hexammine $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]^{+++}$, s'est conservé pendant la décomposition.

Le chlorure de calcium donne naissance à un précipité d'oxalate de calcium, tandis que la soude précipite l'hydroxyde cobalteux.

Au cours de l'exposition à la lumière du jour, le sel jaune formé se décompose aussi, en donnant des sels simples, mais cette décomposition est relativement lente vis-à-vis de celle du cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine. Par plusieurs décantations, on arrive à séparer les produits de première et de deuxième décomposition.

L'analyse quantitative de deux fractions de ce sel donnant

(¹) BRÖNSTED et PETERSEN, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XLIII, 1921, p. 2269.

des pourcentages différents, a cependant montré que le rapport du cobalt à l'ammoniaque et à l'oxalate est toujours comme 1 : 4 : 1.

Les pourcentages obtenus ne permettant d'admettre aucune formule de constitution, nous avons l'intention de poursuivre cette étude.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE VI

SUR QUELQUES CARBONATO-COBALTAMMINES

Parmi les complexes du cobalt, les sels de carbonato-décaminine et pentammine n'ont fait jusqu'ici l'objet que de deux communications : l'une de Vortmann et Blasberg ⁽¹⁾ et l'autre de A. Werner et Goslings ⁽²⁾.

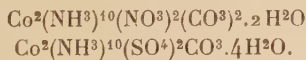
La première partie de cet exposé se rapporte à la série des carbonato-décammynes. La seconde a trait à quelques nouveaux composés des carbonato-pentammynes.

Les composés de ces deux séries se caractérisent par une très grande solubilité et une stabilité souvent très faible qui rendent leur préparation assez délicate.

SÉRIE DES DÉCAMMINES.

Vortmann et Blasberg ont découvert en 1889 deux composés qu'ils attribuèrent à cette série :

Les nitrato- et sulfato-carbonates de formule brute :



Le premier de ces deux sels appartient en réalité à la série des pentammynes comme l'ont montré Werner et Goslings.

⁽¹⁾ *D. Ch. G.*, t. XXII, 1889 p. 2640.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, t. XXXVI, 1903, p. 2380.

Quant au sulfate, aucune étude n'ayant jamais été faite depuis Vortmann, il nous a paru intéressant d'en établir la constitution et de rechercher les réactions auxquelles il peut donner naissance.

Préparation du sulfate de carbonato-décaminine.

La préparation que nous avons employée est celle que Vortmann et Blasberg ont indiquée.

A une solution aussi concentrée que possible de sulfate de cobalt, on ajoute de l'ammoniaque contenant en solution une certaine quantité de carbonate d'ammonium ⁽¹⁾. Le liquide est soumis à froid à un courant d'air modéré pendant 24 heures.

L'oxydation une fois terminée, on filtre pour éliminer les impuretés, puis on ajoute à cette liqueur son volume d'alcool à 90°. Une couche huileuse contenant le sulfate de carbonato-décaminine se sépare. Que l'addition d'alcool soit faite goutte à goutte ou bien d'un seul coup, que ce soit à la température ordinaire ou bien à 0°, la couche huileuse se forme de la même manière.

Après décantation, cette couche huileuse est traitée par de l'alcool à 45°, puis par de l'alcool de plus en plus concentré. Finalement on emploie de l'alcool absolu qui déshydrate la couche huileuse et provoque la cristallisation du sulfate de carbonato-décaminine.

Ce sel est alors essoré, puis lavé à l'alcool absolu et séché rapidement à l'air sur du papier-filtre en remuant constamment pour favoriser l'élimination de l'alcool.

Il y a lieu de remarquer que cette préparation se fait exclusivement à froid; si la solution était concentrée au bain-marie, on obtiendrait des composés des séries des octammines ou des tétrammines.

(1) Pour 20 g. de SO_4Co , on emploie 200 cm³ d'ammoniaque ($d = 0,925$) et 7 g. de carbonate d'ammonium.

Analyse du sulfate. — L'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

	Calculé pour [Co ² (NH ³) ¹⁰ CO ³](SO ⁴) ² .4H ² O	Trouvé
Co . . .	19,19	19,9 ; 20,4
NH ³ . . .	27,8	27,5 ; 27,7
SO ⁴ . . .	31,38	33,0 ; 32,7
CQ ³ . . .	9,80	—
H ² O . . .	11,76	11,73

Ainsi l'analyse confirme la formule brute donnée par Vortmann et Blasberg :

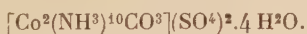


Il restait à établir la constitution de ce complexe.

La solution aqueuse donne avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryum exempt de carbonate. L'ion sulfurique est donc libre et non engagé dans le complexe cobaltique. L'ion carbonique par contre est dissimulé.

La solution filtrée s'hydrolyse du reste peu à peu en donnant naissance à un précipité de carbonate de baryum. La présence de carbonate dans la solution filtrée peut également être décelée par l'addition d'acide chlorhydrique dilué qui donne un dégagement de gaz carbonique.

Ces faits prouvent qu'on a bien un sulfate de cobalti-carbonato-décaminne répondant à la formule :



Les chiffres donnés plus haut sont les résultats des analyses de deux préparations. Le rapport du cobalt à l'ammoniaque et au sulfate (Co : NH³ : SO⁴ = 1 : 5 : 1) correspond à peu près à la composition [Co²(NH³)¹⁰CO³](SO⁴)². Les pourcentages de cobalt et de sulfate sont un peu plus forts et celui d'ammoniaque plus faible à cause de la décomposition du sel, lequel dégage de l'ammoniaque. Ce sel est très instable et extrêmement soluble dans l'eau. De la solution aqueuse, se sépare une couche d'hydroxyde de cobalt qui se dépose

(au bout d'un jour environ) sur les parois du verre. Le sel, séché préalablement dans un dessiccateur absorbe par temps humide l'humidité de l'air, tombe en déliquescence et se décompose en dégageant de l'ammoniaque. Le sel séché rapidement à l'air par temps sec perd dans un dessiccateur au chlorure de calcium, 4,5 o/o d'eau, ce qui correspond à 1 1/2 molécule d'eau. A 75°, le reste de l'eau s'élimine ; le sel se décompose en dégageant de l'ammoniaque quand on prolonge le séchage. A une température un peu plus élevée (85°), la décomposition est presque complète et donne le sulfate cobalteux.

Nous n'avons obtenu aucun résultat lorsque nous avons tenté d'éliminer de ce sel ses produits de décomposition. Une précipitation fractionnée opérée à la température ordinaire ou à zéro est sans action.

Nous nous sommes proposés de préparer à partir de ce sel les chlorure, iodure et oxalate de carbonato-décaminine, par double décomposition avec le chlorure de baryum, l'iodure de potassium ou l'oxalate d'ammonium. Tous les essais entrepris dans ce but, que le réactif ait été employé en excès ou non, ont toujours donné des sels appartenant à d'autres séries, et dépourvus de fonction carbonato.

Parmi les sels qui prennent naissance dans ces réactions j'insisterai seulement sur l'iodosulfate d'aquopentaminine.

Iodo-sulfate d'aquopentaminine.

A une solution concentrée de sulfate de carbonato-décaminine on ajoute, en remuant constamment, une solution concentrée d'iodure de potassium. Le précipité cristallin rose orangé qui se forme est essoré, lavé à l'alcool, puis séché à l'air. L'analyse montre qu'il admet la formule :



	Calculé	Trouvé
Co . . .	14,98	15,03
SO ⁴ . . .	24,36	24,57
I. . . .	32,23	32,43
H ² O. . .	2,27	2,37

L'eau est déterminée par perte de poids dans le dessiccateur à CaCl². A 75° le sel commence à se décomposer.

SÉRIE DES PENTAMMINES.

Le premier sel de cette série qui a été préparé, est le nitrate de carbonato-pentammine que Vortmann et Blasberg avaient considéré comme un carbonate de décammine.

Nous avons déjà indiqué que Werner a montré qu'il s'agit en réalité d'un nitrate de carbonato-pentammine.

Werner et Goslings ont également préparé le bromure et l'iodure de cette série, mais n'ont pu isoler d'autres composés. Ils attribuaient ce fait à une très grande solubilité de ces composés rendant toute cristallisation impossible.

Nous avons pu préparer le chlorure et l'oxalate de cette série.

Chlorure de carbonato-pentammine.

La méthode de préparation est sensiblement celle qui fournit le sulfate de décammine :

Oxydation par l'air à froid d'une solution concentrée de chlorure de cobalt, additionnée d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium ⁽¹⁾. Puis addition à cette liqueur de son volume d'alcool à 90°. On obtient tantôt un précipité orangé, tantôt une huile qui se transforme rapidement en ce précipité. Celui-ci est ensuite essoré à la trompe et lavé à l'alcool.

(1) Pour 40 g. de chlorure de cobalt, on emploie 200 cm³ d'ammoniaque ($d = 0,925$) et 8 g. de carbonate d'ammonium.

L'analyse de ce sel, séché à l'air, a donné les résultats suivants :

	Calculé pour [Co(NH ₃) ₅ CO ₃]Cl.H ₂ O	Trouvé
Co . . .	22,91	23,06; 22,90
Cl . . .	13,69	13,80; 13,65
NH ₃ . .	33,0	32,80
H ₂ O . .	7,0	—

Werner utilisait des quantités de carbonate d'ammonium bien supérieures à celles que j'ai moi-même employées ⁽¹⁾; là réside peut-être la différence de nos résultats, la présence d'un excès de carbonate d'ammonium pouvant augmenter fortement la solubilité des composés et empêcher leur cristallisation.

Oxalate de carbonato-pentammine.

La méthode de préparation de l'oxalate est analogue à celle du chlorure de cette série.

A 15 g. d'oxalate de cobalt en poudre on ajoute 200 cm³ d'ammoniaque ($d = 0,925$) contenant en solution 7 g. de carbonate d'ammonium. On obtient une suspension à travers laquelle on fait passer à froid un courant d'air modéré pendant 12 heures. L'oxalate de cobalt se dissout et s'oxyde en donnant l'oxalate de carbonato-pentammine.

La précipitation et la séparation de ce sel se fait comme pour le sulfate de carbonato-décaminine ⁽²⁾.

La poudre, essorée à la trompe, est ensuite séchée jusqu'à poids constant dans un dessiccateur à vide sur du chlorure de calcium.

L'analyse montre que ce sel a la formule :



⁽¹⁾ WERNER employait pour 100 g. de nitrate de cobalt 150 g. de carbonate d'ammonium (et non 20 g.).

⁽²⁾ Il se forme également une couche huileuse.

	Calculé	Trouvé
Co. . .	21,6	21,74; 21,73
C ² O ⁴ . .	16,0	15,98
NH ³ . .	30,9	30,5

Le radical oxalique se trouve à l'extérieur du complexe, tandis que l'ion carbonique est dissimulé à ses réactifs habituels.

Ce sel est rose et très soluble dans l'eau.

Les complexes à radicaux bivalents (ionisables) sont moins stables que ceux qui renferment des radicaux monovalents. Comme nous l'avons vu plus haut, le sulfate de carbonato-décammine et l'oxalate de carbonato-pentammine sont si solubles et instables qu'on ne peut les sécher à l'air sans qu'ils se décomposent.

Nitrate, bromure et iodure de carbonato-pentammine.

Pour comparer entre eux les sels de la série des carbonato-pentammines nous avons préparé les trois composés indiqués par Werner en employant la méthode qu'il a indiquée pour leur préparation.

La préparation du nitrate de carbonato-pentammine se fait par une méthode analogue à celle qui donne le sulfate de décammine; la seule différence réside dans la quantité de carbonate d'ammonium qui est environ dix fois plus grande dans le cas du nitrate que dans celui du sulfate.

Werner a indiqué qu'en partant de ce nitrate on peut obtenir le bromure et l'iodure par double décomposition avec le bromure et l'iodure de potassium, précipitation par l'alcool et recristallisation dans l'eau chaude à 60°.

En suivant rigoureusement ce mode opératoire, nous avons obtenu dans le cas du bromure des résultats nettement différents de ceux indiqués par Werner.

Le précipité par l'alcool est un mélange de nitrate et de

bromure de carbonato-pentammine qui par recristallisation dans l'eau chaude donne d'abord des cristaux de nitrate exempts de bromure (I).

Après 12 heures de repos, l'eau-mère, additionnée d'alcool, donne naissance à des cristaux rouges (II) de bromure pratiquement exempt de nitrate.

Ainsi la transformation du nitrate en bromure n'est pas quantitative, un équilibre existe entre ces deux sels.

Analyse des cristaux I et II.

Fraction I. — 0 g. 2890 ont donné 0 g. 0609 Co, soit 21,07 o/o ; 0 g. 2034 ont donné 0 g. 0425 Co, soit 20,89 o/o.

Calculé pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Co, 20,79 o/o.

Fraction II. — 0 g. 2221 ont donné 0 g. 0439 Co, soit 19,75 o/o ; 0 g. 2154 ont donné 0 g. 0418 Co, soit 19,41 o/o ; 0 g. 3642 ont donné 0 g. 2245 BrAg, soit Br : 26,32 o/o. Calculé pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co : 19,54 o/o ; Br : 26,45 o/o.

Il y a lieu de remarquer qu'on peut obtenir plus facilement le bromure de carbonato-pentammine par double décomposition entre le chlorure de cette série et le bromure de potassium. Le mode opératoire est identique à celui indiqué plus haut.

Nous avons préparé l'iodure de carbonato-pentammine d'après le mode opératoire de Werner.

Déshydratation et décomposition des composés de la série des carbonato-pentamines.

Nous avons signalé plus haut que tous les sels de cette série qui ont pu être préparés contiennent une molécule d'eau. Il était intéressant de savoir à quelle température l'eau de cristallisation s'élimine et quels sont les produits de décomposition.

Nous avons ainsi étudié la déshydratation et la décomposi-

tion du nitrate, de l'iodure, du bromure et du chlorure de la série des carbonato-pentammines à des températures croissantes.

A froid, dans le dessiccateur, aucun de ces composés ne perd de poids. La déshydratation se manifeste à partir de 75°. Lorsque la diminution de poids est devenue très petite, nous avons élevé la température jusqu'à 80°. Et ainsi de suite.

Sans donner le détail des mesures et des calculs faits nous en résumerons les résultats dans les tableaux suivants :

TABLEAU I				TABLEAU II			
Chlorure (théorie : 7,0 o/o H ₂ O).				Nitrate (théorie : 6,33 o/o H ₂ O).			
Tempér.	Temps en jours	Perte o/o	Poids du sel	Tempér.	Temps en jours	Perte o/o	Poids du sel
75°	0	0	0,3255	75°	0	0	0,2448
»	2	0,31	0,3245	»	2	0,49	0,2436
80	13	1,32	0,3212	80	13	4,32	0,2342
85	5	1,56	0,3204	85	5	5,15	0,2322
90	27	6,80	0,3034	90	27	11,52	0,2046
95	43	27,03	0,2375	95	43	46,44	0,1311
	90				90		

TABLEAU III				TABLEAU IV			
Iodure (théorie : 5,16 o/o H ₂ O).				Bromure (théorie : 5,90 o/o H ₂ O).			
Tempér.	Temps en jours	Perte o/o	Poids du sel	Tempér.	Temps en jours	Perte o/o	Poids du sel
75°	0	0	0,2139	75°	0	0	0,2132
»	2	0,42	0,2130	»	2	0,46	0,2122
80	13	1,96	0,2098	80	13	12,47	0,1866
85	5	2,24	0,2092	85	5	14,96	0,1813
90	27	15,05	0,1817	90	27	44,80	0,1177
95	43	53,15	0,1002	95	43	56,80	0,0921
	90				90		

Comme le montrent les tableaux précédents, la perte de poids à 75° (en 2 jours) exprimée en pour cent est presque du même ordre pour les différents sels. Après 13 jours à 80° on observe déjà une grande différence. Cette différence augmente encore dans les périodes suivantes. En examinant l'allure de la décomposition, on voit que ces composés se classent dans l'ordre suivant : en 20 jours (75°-80°) $\text{Cl} < \text{I} < \text{NO}^3 < \text{Br}$, et en 70 jours (85°-95°) $\text{Cl} < \text{NO}^3 < \text{I} < \text{Br}$.

En résumé, le bromure se décompose plus que l'iodure et celui-ci plus que le nitrate, lequel se décompose plus nettement encore que le chlorure. En 90 jours, la décomposition du chlorure est deux fois plus faible que celle du bromure.

Dans tous les cas, cette décomposition donne naissance à un mélange d'oxyde de cobalt et d'un sel simple de cobalt.

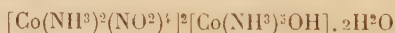
Di-cobalti-diammonio-tétranitrite de cobalti-hydroxy-pentammine.

A une solution concentrée de cobalti-diammonio-tétranitrite d'ammonium, on ajoute une solution de chlorure de cobalti-carbonato-pentammine. Le précipité se forme tout de suite. Après quelque temps de repos, le sel déposé, jaune et microcristallin, est essoré à la trompe et lavé à l'alcool.

Il est insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique ne provoque aucun dégagement gazeux.

Comme le montre l'analyse quantitative, l'ion carbonato-pentammine s'est transformé en ion hydroxy-pentammine.

Le sel, séché à l'air, a pour formule :



	Calculé	Trouvé
3 Co . . .	23,57	23,81
8 NO ² . . .	49,00	49,03
9 NH ³ . . .	20,38	20,30

Dans le dessiccateur à vide, ce sel ne perd pas d'eau.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

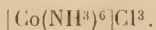
SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES COMPLEXES COBALTIQUES

Les recherches sur les spectres d'absorption des complexes cobaltiques ⁽¹⁾ dans le visible et dans l'ultraviolet ont montré que dans les cobalti-hexammines la substitution des groupes oxaliques aux molécules d'ammoniac déplace les bandes d'absorption vers le rouge (influence bathochromatique). De plus, on a constaté que cette substitution accroît en même temps l'intensité des bandes d'absorption (influence hyperchromatique).

Dans la première partie de ce chapitre nous avons repris l'étude systématique des spectres d'absorption des complexes dérivant du cobalti-hexammine par substitution de un, deux ou trois groupes oxaliques respectivement à deux, quatre ou six molécules d'ammoniac.

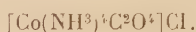
Voici ces composés :

I. Chlorure de cobalti-hexammine :

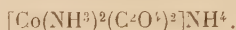


⁽¹⁾ G. URBAIN et Y. SHIBATA, *Comptes rendus*, t. CLVII, 1913, p. 593 ; R. LUTHER et A. NIKOLOPULOS, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXXXII, 1913, pp. 361-78 ; Y. SHIBATA, *Journ. of the College of Science, Imp. Univ. Tokyo*, vol. 37, art. 2 (1915) ; I. LIFSCHITZ et E. ROSENBOHM, *Zeits. f. wiss. Photogr., Photohys. und Photochem.*, t. XIX, 1920, pp. 198-214.

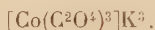
II. Chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine :



III. Cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium :



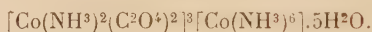
IV. Cobalti-trioxalate de potassium :



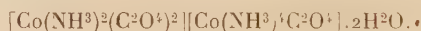
Dans une seconde partie, nous avons étudié les spectres d'absorption et les conductibilités électriques des solutions aqueuses des complexes qui sont des polymères de coordination.

Ce sont les suivants :

V. Tri-cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-hexammine pentahydraté :



VI. Cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-oxalato-tétrammine dihydraté :



Technique. — Dans cette étude, nous avons employé le petit spectrographe pour le visible, construit par M. Adam Hilger de Londres. La dispersion donnée par ce spectrographe est de 35 mm. pour la région du spectre comprise entre 3 100 et 7 000 Å. environ.

Comme source lumineuse, nous avons utilisé une ampoule électrique fonctionnant sous 12 volts et 5 ampères, alimentée par des accumulateurs. Le rayonnement est ainsi maintenu constant au cours de plusieurs expériences.

Pour déterminer les longueurs d'onde des extrémités des bandes d'absorption, nous avons encadré les spectres par deux spectres d'arc de fer. La méthode qui consiste à produire les spectres d'absorption à l'aide de l'arc du fer facilite la lecture des spectres, mais, comme nous l'avons

remarqué, les extrémités des bandes d'absorption sont moins nettes dans les spectres ainsi obtenus que dans ceux donnés par une source continue, surtout dans le rouge où le fer donne peu de raies.

Les spectres que nous donnerons plus loin ont été faits sur des plaques « Ilford special rapid panchromatic plates ».

Pour les spectres représentés sur les figures 4 et 7, les solutions des sels complexes (I à IV) ont été prises à la concentration N/50. Chaque spectrogramme comprend 25 spectres et la cuve utilisée est un tube de Baly, ce qui permet de faire varier l'épaisseur du liquide de 1 à 140 mm.

La durée de l'exposition a été fixée à 30 secondes.

Les sels V et VI (fig. 8 et 9) ont été étudiés à la concentration N/1 000 à cause de leurs faibles solubilités dans l'eau.

1) *Spectres d'absorption des solutions aqueuses des complexes I à IV.* — Ces quatre sels ont été préparés respectivement d'après les modes opératoires de Klobb ⁽¹⁾, de Jørgensen ⁽²⁾, de Riesenfeld et Klement ⁽³⁾ et de Sørensen ⁽⁴⁾.

Leur pureté a été vérifiée par l'analyse.

En comparant les quatre spectrogrammes (fig. 4 à 7) des sels I à IV, on aperçoit facilement que la substitution des radicaux oxaliques à l'ammoniaque (comme cela a déjà observé par Luther et Shibata ⁽⁵⁾) déplace régulièrement les bandes d'absorption ⁽⁶⁾ vers le rouge et que pour le sel III, cobaltidiammonio-dioxalate d'ammonium, qui, spectrographiquement, n'a pas été étudié jusqu'à présent, des bandes d'ab-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, 1901, p. 1022.

⁽²⁾ *Zeits. anorg. Chem.*, t. XI, 1896, p. 429.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. CXXIV, 1922, pp. 1-24.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. XI, 1896, p. 1.

⁽⁵⁾ *Loc. cit.*

⁽⁶⁾ Les bandes d'absorption se correspondant d'un sel à l'autre, nous les désignerons dans la suite par un numéro (1, 2, 3), en allant du rouge vers l'ultra-violet. La 3^e bande n'est visible que dans le spectre du cobalti-trioxalate de potassium (fig. 7),

sorption se trouvent entre les bandes d'absorption des sels II et IV.

Les tableaux ci-dessous donnent des indications numériques sur les déplacements de ces bandes.

TABLEAU V

Solutions N/50.	Maxima d'absorption 1 ^{re} bande	Différence	Minima d'absorption	Différence
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^3$. . .	4900		3910	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{Cl}$. . .	5000	100	4210	300
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}^2\text{O}^4)_2]\text{NH}^4$. . .	5300	300	4530	320
$[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]\text{K}^3$. . .	5900	600	4870	340

Le tableau V donne les maxima d'absorption de ces quatre complexes, exprimés en angströms. Comme on le voit, d'après ces chiffres les différences entre ces maxima pour deux sels consécutifs ne sont pas constantes, mais croissent d'une façon continue.

Dans le même tableau, nous avons donné les minima d'absorption entre la première et la deuxième bande d'absorption. Les chiffres calculés montrent que la différence des déplacements de ces minima d'absorption pour deux sels successifs est égale à 320 Å environ.

TABLEAU VI .

Solutions N/50.	Epaisseur : 140 mm.		Epaisseur : 50 mm.	
	Extrémité 1 ^{re} bande vers le rouge	Différence	Extrémité 1 ^{re} bande vers le rouge	Différence
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^3$. . .	5420		5250	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{Cl}$. . .	5970	550	5780	530
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}^2\text{O}^4)_2]\text{NH}^4$. . .	6480	510	6320	540
$[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]\text{K}^3$. . .	7000	520	6850	530

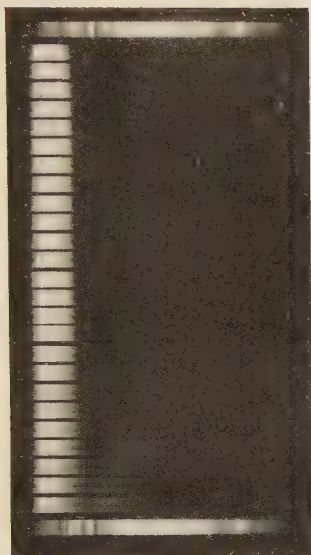


Fig. 4.
Chlorure de cobalti-
hexammine

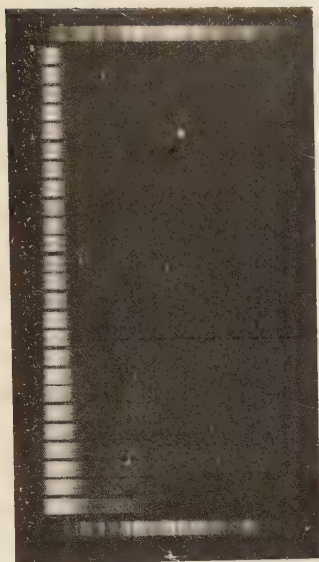


Fig. 5.
Chlorure de cobalti-
oxalato-tétramine.



Fig. 6.
Cobalti-diammonio-dioxalate
d'ammonium.



Fig. 7.
Cobalti-trioxalate
de potassium.

Figure 1

Figure 2

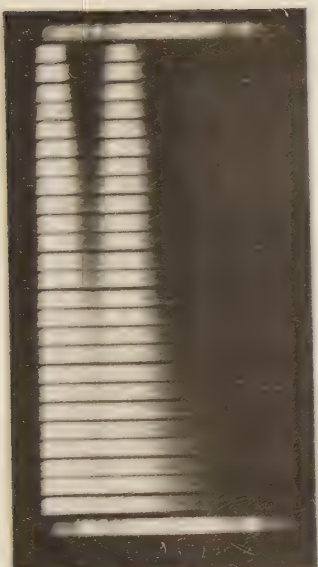


Figure 1
 Description of Figure 1
 This figure shows a series of horizontal lines, likely representing a film strip or a set of data, with a dark background.

Figure 2
 Description of Figure 2
 This figure shows a series of horizontal lines, similar to Figure 1, but with a slightly different pattern or lighting.

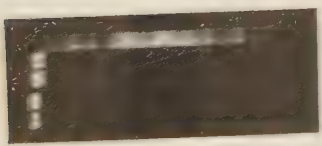


Figure 3

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

3) *Conductibilités électriques des solutions aqueuses des sels V et VI.* — La conductibilité électrique des solutions aqueuses peut avoir plusieurs buts, tels que de connaître le nombre des ions dans l'eau, de suivre la réaction de double décomposition, l'hydrolyse, etc. dans la solution.

Nous avons mesuré les conductibilités électriques des complexes cobaltiques qui sont des polymères de coordination.

Les mesures de conductibilité ont été faites d'après le système d'Ostwald, à la température de 25°.

TABLEAU VII

v = dilution en litres	500	1000	2000	4000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]^{3+}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}^2\text{O}^4]$	307,5 —	311,5 206	334 214	338 220

Ces conductibilités moléculaires concordent assez exactement avec celles trouvées par Shibata ⁽¹⁾ pour les complexes nitreux à deux ou quatre ions.

TABLEAU VIII

v = dilution en litres	1024	2048	4096
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{1+}_{(6)}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^{2-}$. .	—	180,2	204,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_3]^{1+}_{(6)}[\text{Co}(\text{ONO})_6]^{3-}$. . .	340,3	373,6	405,5

Ainsi le groupement nitreux aurait à peu près la même influence sur la conductibilité moléculaire que le groupement oxalique.

⁽¹⁾ *Journ. of the College of Scin. Imp. Univ. of Tokyo*, vol. XXXVII, art. 8, p. 10 (1916).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de ce travail sont les suivants :

1° Nous avons étudié les produits de l'action de l'acide oxalique sur le cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium. L'analyse a montré que les sels qui prennent naissance dans cette réaction sont analogues à ceux du cobalti-diammonio-tétranitrite d'ammonium. Les ions positifs, — dans le cas actuel, potassium et ammonium —, n'ont aucune influence sur la substitution des groupements oxaliques aux radicaux nitreux.

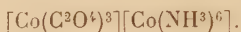
2° De la série des sels cobalti-diammonio-dioxalates nous avons préparé quelques nouveaux composés des métaux bivalents : ils sont caractérisés par une solubilité assez faible. Nous avons également isolé l'acide de cette série à l'état solide, sans toutefois l'obtenir pur.

3° Nous avons étudié les produits de décomposition du cobalti-trioxalate de potassium à la lumière du jour, et dans l'obscurité : on obtient toujours le même composé.

Nous avons également établi la constitution de quelques nouveaux composés qui prennent naissance par double décomposition entre le cobalti-trioxalate de potassium et le nitrate d'argent. Nous avons pu démontrer que dans cette réaction la quantité de nitrate d'argent employée n'a aucune influence sur la constitution des sels formés.

Enfin nous avons essayé de préciser l'analogie que présentent l'ion cobalti-trioxalique et l'ion sulfurique au point de vue des réactions analytiques.

4° Nous avons préparé quatre isomères de coordination dont l'un n'avait pas été isolé jusqu'ici. L'un de ces isomères a la formule :



Nous avons étudié, en détail, la réaction de double décomposition entre le cobalti-trioxalate de potassium et le chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine.

5° Nous avons étudié la décomposition photochimique du cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétrammine et de potassium et du cobalti-trioxalate de cobalti-hexammine. Nous avons pu constater que l'ion cobalti-trioxalique seul se décompose et donne avec l'ion cobalti-oxalato-tétrammonié ou cobalti-hexammonié des composés insolubles.

6° Nous avons établi la constitution du sulfate de carbonato-décaminine découvert par Vortmann et Blasberg ; l'ion sulfurique ne fait pas partie de l'ion complexe.

Ce sel est le seul connu de cette série. Il est extrêmement instable et donne toujours, par double décomposition, des sels d'autres séries.

De la série des carbonato-pentammines, découverte par Werner, nous avons pu préparer le chlorure et l'oxalate qui n'avaient jamais été isolés.

La transformation du nitrate de carbonato-pentammine en bromure par double décomposition n'est pas quantitative.

Le bromure de carbonato-pentammine s'obtient, par contre, facilement par double décomposition entre le chlorure et le bromure de potassium.

Nous avons étudié la déshydratation et la décomposition des composés de la série des carbonato-pentammines.

Enfin nous avons préparé quelques composés nouveaux doubles à partir du chlorure et du nitrate de cobalti-carbonato-pentammine avec des complexes cobaltiques appartenant à d'autres séries ; dans ces complexes obtenus le groupe carbonique s'est transformé en groupe hydroxy.

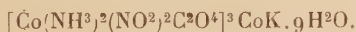
7° En étudiant les spectres d'absorption des solutions de chlorure de cobalti-hexammine et des composés dérivant de celui-ci par substitution des groupes oxaliques aux molécules d'ammoniac, nous avons trouvé que le déplacement des maxima des bandes d'absorption vers le rouge est d'autant plus accentué qu'il y a plus de molécules d'ammoniac substituées. La différence entre les maxima de deux sels successifs variant de 100 à 600 Å.

Quant aux minima entre les deux bandes d'absorption, ils se déplacent également vers le rouge, mais la différence de ces déplacements est constante et égale à 320 Å environ.

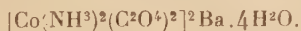
Les extrémités des premières bandes d'absorption (maxima 5000 à 6000 Å) varient suivant une fonction linéaire, le déplacement vers le rouge étant de 530 Å quand on passe d'un sel au sel suivant.

Composés nouveaux préparés et décrits dans ce travail.

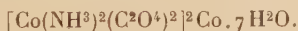
Cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium et de cobalt :



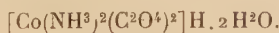
Cobalti-diammonio-dioxalate de baryum :



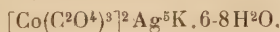
Cobalti-diammonio-dioxalate de cobalt :



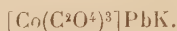
Acide cobalti-diammonio-dioxalique :



Di-cobalti-trioxalate de potassium et de pent-argent :



Cobalti-trioxalate de potassium et de plomb :



Cobalti-trioxalate de di-cobalti-oxalato-tétrammine et de potassium :



Di-cobalti-trioxalate de pentacobalti-oxalato-tétrammine et de potassium :



Cobalti-trioxalate de cobalti-hydroxy-pentammine et de potassium :



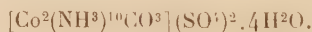
Di-cobalti diammonio-tétranitrite de cobalti-hydroxy-pentammine :



Cobalti-trioxalate de di-cobalti-carbonato-tétrammine et de potassium :



Sulfate de cobalti-carbonato-décammine :



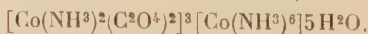
Chlorure de cobalti-carbonato-pentammine :



Oxalate de cobalti-carbonato pentammine :

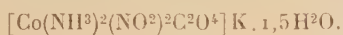


Cobalti-diammonio-dioxalate de cobalti-hexammine :



Composés déjà connus préparés par de nouveaux procédés.

Cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium :



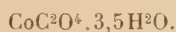
Bromure de cobalti-carbonato-pentammine :



Sel double d'oxalate de di-cobalti-oxalato-tétrammine et d'oxalate de cobalt :



Oxalate de cobalt :



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectres d'absorption des solutions

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 décembre 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

